

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-262277

(43)Date of publication of application : 25.10.1990

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 01-083484

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.03.1989

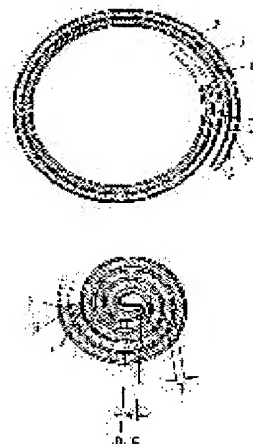
(72)Inventor : YAMAURA JUNICHI
KOSHINA HIDE
NISHIKAWA YUKIO
FUJII TAKAFUMI
MORITA TERUYOSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the charge/discharge capacity stable constantly regardless of procedure of cycles and secure the reliability of a battery by setting the size of a positive pole plate and a negative pole plate of wound pole plates as predetermined.

CONSTITUTION: A negative pole plate 3 consists of metal lithium, and it is wound facing a positive pole plate 1 through a separator 2. A width X of the positive pole plate 1 is smaller than a width Y of the negative pole plate, and a phase difference Z for both end parts A of the width of the positive pole plate 1 and the width of the negative pole plate 3 is set to be at least more than twice a thickness T of the positive pole plate. An end part C of the positive pole plate 3 protrude from an end part D of the positive pole plate 1 at the center of the group of pole plates for a phase difference W, and W is at least more than 2T. An end part E of the negative pole plate 3 protrude from an end part F of the positive pole plate 1 for a phase difference V, and V is at least more than 2T. In this constitution, consumption of the negative pole 3 at the end parts and production of dendrite lithium can be restricted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-262277

⑬ Int. Cl.³

H 01 M 10/40

識別記号

Z

庁内整理番号

8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 リチウム2次電池

⑯ 特 願 平1-83484

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者	山 浦	純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	越 名	秀	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	西 川	幸 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	藤 井	隆 文	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	守 田	彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

明 細 書

1、発明の名称

リチウム2次電池

2、特許請求の範囲

- (1) 金属リチウムからなる負極板と正極板をセパレータを介して摺回した極板群を有し、極板群中で厚みTである正極板1の幅Xはセパレータ2を介して対向する負極板3の幅Yよりも小さく、かつ正極板の幅方向の両端部Aと負極板3の幅方向の両端部Bのそれぞれの位相差Zが少なくとも2T以上であることを特徴とするリチウム2次電池。
- (2) 極板群中の群中心部で負極板3の端部Cがセパレータ2を介して対向する厚みTである正極板1の端部Dよりも突き出ており、その位相差Wは少なくとも2T以上であり、かつ群外周部において最外周の負極板3の端部Eが、セパレータ2を介してその内側に対向する厚みTである正極板1の端部Fよりも突き出ており、その位相差Vは少なくとも2T以上であることを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載のリチウム2次電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金属リチウム(Li)を負極とした高エネルギー密度を有するリチウム2次電池、特にその極板構成に関するものである。

従来の技術

周知のようにリチウム2次電池は負極に金属Li、正極に充放電の可逆性を有する活物質を用いたものである。これまで正極活物質材料では、二硫化チタン(TiS₂)、二硫化モリブデン(MoS₂)等の硫化物、五酸化バナジウム(V₂O₅)、二酸化マンガン(MnO₂)等の酸化物が有望な材料として提案されている。中でも、MoS₂を正極に用いた円筒形のリチウム2次電池は、すでに製品化されている。正極にMnO₂を用いた円筒形リチウム2次電池も発表されている。一般に負極にLiを用いるリチウム2次電池の場合、その負極充填容量は正極の容量に対して数倍になるよう

(2)

に構成している。これは、この電池の充放電反応に負極Liの消耗反応が含まれるためであり、予め過剰に負極を充填し、サイクル寿命を確保している。

発明が解決しようとする課題

これまで正極、負極をセパレータを介して渦巻状に捲回し極板群とする円筒形電池の場合、極板の幅方向の両端部の位相を揃え、かつ群中心部、群外周部においてもその端部の位相を揃え、互いに対向する正負両極の反応面を最大限に利用する構成が採られてきた。例えばこのような構成の電池で充放電サイクル試験を行なった結果、サイクルの進行とともに充放電容量が低下することと、中には、サイクル途中でわずかな内部短絡によるものと思われる充電異常が発生するものがあった。充放電容量のサイクルの進行に伴う低下は、正極活物質の劣化や集電性の低下が主な原因と考えられるが、充電異常は負極Li上で発生したデンドライト状Liによる微小短絡が原因と考えられる。特にこの微小短絡による異常はこの電池の

信頼性を著しくそこなうばかりでなく、短絡の程度によっては電池の発火等が起こる恐れもあり安全性も問題になってくる。そこで、充放電サイクル試験中に充電異常の発生した電池と、充電異常のない電池を分解して比較検討した結果、いずれの場合も第4図に示すように当初のLi負極板(図中破線)に比べて端部が著しく消耗していた。さらに、端部のLiの消耗した部分、すなわち群の上下部、群中心部、群最外周部に集中的にデンドライト状Liが堆積していた。これは、充電異常の有無にかかわらず起っており、充電異常は上記箇所に発生したデンドライト状Liがセパレータの外部をまわりこみ、正極と負極間に短絡ブリッジを形成した場合に起こるものと考えられる。しかし充電異常を起こさなかった電池もいずれ短絡ブリッジを形成する可能性はある。また、Li負極板が第4図に示すように消耗することは、サイクルの進行に伴い負極板面積が減少することであり、有効反応面積も減少していることになる。すなわち、サイクルの進行に伴う充放電容

量の低下の一因も担っていると考えられる。

本発明は信頼性が高く、かつサイクルの進行に関わらず常に安定した充放電容量を有するリチウム2次電池を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

本発明はすべてのLi負極板の端部を対向する正極板の端部よりも外側へ出し、正極の対向面の外側に余分のLiを棒状に残す形態の極板群とするものである。

すなわち第1図に示すように捲回極板中における厚みTである正極板1の幅をLi負極板3の幅よりも小さくし、かつその対向する両端部の位相差を2T以上とし、さらに第2図に示すように群中心部においてLi負極板3の端部を正極板1の端部よりも突き出し、かつその端部間の位相差を2T以上にし、第3図に示すように群外周部において最外周のLi負極板3の端部をその内側に対向する正極板1の端部より突き出し、かつその端部間の位相差を2T以上とするものである。

このような形態の極板群を用いることによって、負極端部での集中的なLiの消耗ならびにデンドライト状Liの発生も抑えることができ、上記問題点は解決できる。

作用

Li負極板の端部における集中的な消耗ならびにデンドライト状Liの発生はその部分に電流が集中するためだと考えられる。すなわち第7図の模式図に示すように正極板1とLi負極板3の端部を揃えた従来構成の場合(図中J)やさらに正極板1の対向面内にLi負極板3の端部が位置する場合(図中K)などは反応の電流分布は正極の反応面に対応するので図中の矢印6のようにLi負極板の端部に集中することになる。

ところが本発明の構成ではすべてのLi負極板の端部が対向する正極板端部よりも外側に位置するため、電流分布は第8図中の矢印6のようになり、負極端部ではむしろ電流は希薄になる。すなわち電流の端部集中を原因とするLi負極板の集中的な消耗ならびにデンドライト状Liの発生を

防ぐことができるというものである。

実施例

以下、本発明の実施例を示す。

実施例 1

正極板と負極板の相対位置が充放電サイクル中のLi負極板の反応形態に与える影響を調べるために、第5図に示すような簡単な電池を組み立てて検討した。

正極は活物質の MnO_2 粉末に、導電剤としてのカーボンブラック粉末と結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂粉末をそれぞれ5重量%ずつ混合した合剤を水で練合してペースト状にし、これを0.05mmの厚みのAl箔上に均一に塗着した後乾燥させて作成した。第5図に示すように、正極板1は上記のAl箔7上に形成したもので、Al箔の一部にTiのリード8を取り付けてあり、ポリプロピレン製の多孔質膜のセパレータ2を介して、Niリード9を取り付けた金属Li負極板3に対向させてある。

また、正、負両極は1M/lの過塩酸リチウム

正極板の相対位置に大きく依存し、正極板の対向面からわずかにはずれるだけで反応に関与しないという指向性の強いものであった。また、正極板の端部と負極板の端部の位相を揃えた場合も第6図のGと同様の結果となり、Li負極板端部の著しい消耗とデンドライト状Liの外へ向う成長が起った。従って、リチウム2次電池の場合、すべての正極板と負極板の端部における位相関係を第5図中のH部分のようにすることが望ましい。

実施例 2

上記実施例1からも明らかなように負極板の端部を正極板の端部よりも外側へ出すことが望ましい。そこで、その位相差に関する検討を行なった。必要な位相差を決定する因子としては正極の厚み、正負極間の距離(セパレータの厚みに相当)が考えられるので、この両者について検討を行なった。試験は第5図に示したものと同様の電池を用いて行なったが、正極と負極の相対位置は第9図に示すものとした。そして、正極板1の厚みTとセパレータ2の厚みSを種々変えて、実施

(3) (LiClO₄)を溶解した炭酸プロピレン(PC)

の有機電解液4中で第5図に示したように位相をずらした位置に固定した。そして充放電は、充電の終止電圧を3.8V、放電の終止電圧を2.0Vに設定した1mA/cm²の定電流で行なった。充放電を50サイクルくり返した後、Li負極板の形態変化を観察した。その結果、第5図中のG部分は、第6図中Gに示すようにLi負極板3の端部は著しく消耗しており、デンドライト状Li5の発生量も多く、それが外へ向って成長していた。しかし、第5図中のH部分は第6図中のHに示すように正極板3の端部からわずかに離れた所ではLi負極板3が未反応のまま残っており、その内側にデンドライト状Liが発生しているがその発生量も少なく外へ向う成長はみられなかった。さらに第5図中のI部分では第6図中のIに示すようにデンドライト状Li5の発生はみられるが、セパレータ2とLi負極板3との間に密に閉じ込められた状態でその発生量も少なかった。このようにLiの消耗反応を含む負極の充放電反応は、

例1と同様の充放電サイクル試験を行なった。充放電を50サイクルくり返した後と100サイクルくり返した後の負極形態の変化を観察したが、いずれの場合も第10図に示すように正極板1の端部の位相からある一定の距離Uの位置までデンドライト状Li5の発生がみられ、そのUの値は50サイクル後の場合も100サイクル後の場合もほとんど変わらず、ただデンドライト状Li5層の厚みだけが増加していた。そこで、充放電は50サイクルを目途に行なうことにし、正極板の厚みとセパレータの厚みを変化させ、負極形態の変化、特にU値の変化を調べた。

正極板の厚みTは0.1mm~1.0mmの間で0.1mm間隔で変えたものを用意し、セパレータの厚みSは0.025mm, 0.05mm, 0.1mm, 0.2mmのものを用意した。

まず0.05mm厚のセパレータを用い、正極板の厚みTを変えた場合の50サイクル後のU値を求めた。第11図はそれぞれの正極板の厚みにおけるU値をプロットしたもので、各厚みについて

5回ずつ試行した。第11図からも明らかなように正極板の厚み T と U 値との間には相関性があることがわかった。

次に 0.5mm 厚の正極板を用い、セパレータの厚み S の異なる場合の50サイクル後の U 値を求めた。第12図は上記各セパレータにおける U 値をプロットしたもので、各セパレータについて5回ずつ試行した。第12図からも明らかなようにセパレータの厚み S が増えるにつれて U 値は大きくなる傾向にあるが、正極の厚み T における相関性に比べてその依存性は極めて小さい。従って、 U 値はほとんど正極板の厚みに依存するとみなせる。

正、負極端部の位相差は U 値以上であることが好しく、また実用上の正極の厚みが 1.0mm 以下であると推定すると、第11図からその位相差は $2T$ (直線 Q は $U=2T$ に相当)以上であれば良いと考えられる。

また実際の捲回極板で本発明の構成を採ると、正極板は Li 負極板にはさまれることになり、電

したものである。

一方、本発明の電池は、幅方向、群中心部、群外周部にそれぞれ $2T$ の位相差を設けたもので、すなわち $Z=1.0\text{mm}$ 、 $W=1.0\text{mm}$ 、 $V=1.0\text{mm}$ としたものに相当する。また、正極板が小さくなった分、正極充填容量は減少した。

上記のような2種類の構成の電池をそれぞれ100個ずつ試作し、すべての電池について充放電サイクル試験を行なった。試験は、正極板における電流密度が 0.3mA/cm^2 となるように設定した定電流充放電を行なうもので充電の終止電圧、放電の終止電圧をそれぞれ 3.8V 、 2.0V とした。第13図は上記2種の電池の放電容量とサイクル数の関係を示す、いわゆる容量サイクル特性である。第13図中、破線は従来構成の電池の特性、実線は本発明の電池の特性である。いずれの場合もサイクルの進行に伴って放電容量は徐々に低下するが、これは正極活物質の劣化や集電性の低下が主な原因とされている。

しかし、両者を比較すると、本発明の電池の方

流分布は双方向に分散し、電流の集中化がさらに緩和されることを考えると、位相差を $2T$ 以上確保することは十分に安全な設計条件といえる。

実施例3

捲回極板群を有する単三サイズの実験電池に本発明の構成を適用し、従来構成の電池と比較検討を行なった。

用いた正極板は活物質を MnO_2 とする実施例1と同様の $A\epsilon$ 箔上に合剤ペーストを塗着して作成したものであるが、この場合は、 Li 負極板が正極両面に対向するので、 $A\epsilon$ 箔の両面に合剤層を設けた。また、正極の厚みは 0.5mm となるように作成した。このような正極板をセパレータを介して、 Li 負極板とともに捲回した極板群を単三サイズの円筒形電池に組み込み、 $1M/l$ の $LiClO_4$ を溶解した PC からなる有機電解液を注液して完成電池とした。

従来構成の電池はいわゆる第1図、第2図、第3図における X を Y に合わせ、 $Z=0$ とし、 D を C に合わせ $W=0$ とし、 F を E に合わせ $V=0$ と

がその低下率が小さいことから、負極の消耗による反応面積の減少が、従来構成の電池では寄与しているものと考えられる。

また、サイクル初期の容量が本発明の電池では小さいがこれは上述のように正極板が小さくなったためである。

ところが、従来構成の電池のサイクル試験中に充電異常の発生するものが現われた。試験数は各100個ずつ行なっているが、従来構成のものは150サイクルまでに100個中35個も充電異常を起こした。第14図は充電曲線を示したものであり、正常な充電は破線のようになるが、異常を起こしたものは、実線で示したように定電流で充電しているにもかかわらず電圧が上がらない。これは充電電流がどこかに漏れていることを意味し、その原因は内部短絡と考えられる。そこで、従来構成の電池の100個のうち、充電異常を起こしたものはその直後に、また正常にサイクルが進んだものも150サイクル目で試験を止め、すべて分解して観察した。その結果、 Li 負極板の

端部の消耗と極板群の上下部、群中心部および最(5)外周部に著しいデンドライト状Liの発生がみられ、セパレータの上下部からデンドライト状Liが群外部へ流出していた。

一方、本発明の電池に関しては、同様に150サイクルまで試験したが、充電異常は皆無であった。そこでこの電池もすべて分解して観察した。その結果、Li負極板の端部は残っており、従来構成の電池のような著しいデンドライト状Liの発生はみられず、セパレータ上下部からのデンドライト状Liの流出はみられなかった。以上のことから、充電異常は、デンドライト状Liが群外部へ流出し、正極側へ回り込んで短絡ブリッジを形成して起こるものと考えられる。

また、幅方向のみに位相差を設け、群中心部および群外周部は従来通りの構成を採ると、充電異常の発生もほとんどなく、上記改良品と比べ、容量も少し大きく確保できるが、サイクルに伴う容量低下率は上記改良品より、大きくなった。但し、従来構成のものよりはすぐれていた。次い

で、群中心部、群外周部のみ位相差を設け、幅方向を従来通りにすると、充電異常が数多く発生した。従って、充電異常は、幅方向、すなわち群上下部における短絡ブリッジの形成が主要原因と考えられる。

以上のように、幅方向に位相差を設けることが、信頼性の向上の観点からは必須条件であり、さらに群中心部、群外周部にも位相差を設けることが、容量低下率の低減という観点からは好ましい。

発明の効果

本発明の構成を用いることにより、サイクルに伴う容量低下の小さい、安定した充放電容量を有する高信頼性のリチウム2次電池が提供できる。

4、図面の簡単な説明

第1図、第2図、第3図は本発明を説明するための極板構成図、第4図は従来構成の電池の充放電における負極形態を示す図、第5図は本発明の実施例に用いた試験電池の概略図、第6図G～Iは正負極の相対位置による負極板の形態変化を比

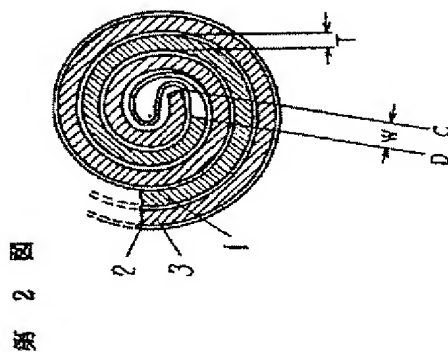
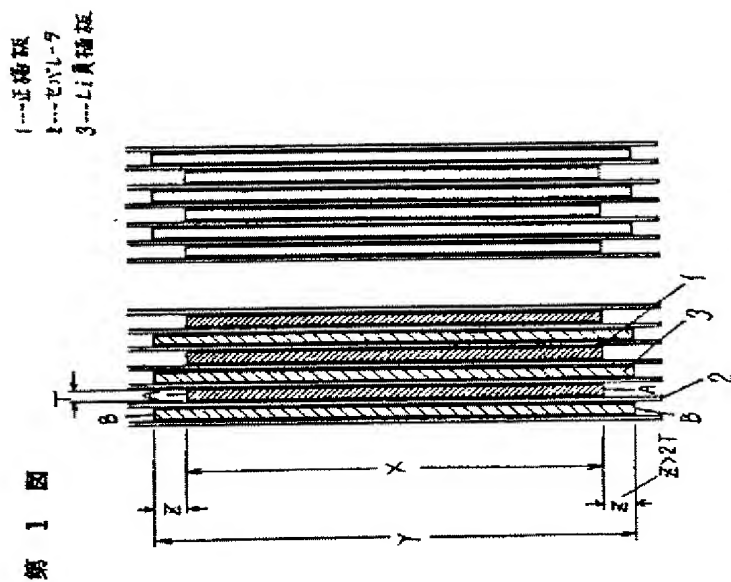
較した図、第7図J、Kおよび第8図は正負極の相対位置による電流分布の状態を比較した図、第9図は本発明の実施例に用いた正負極の構成位置を示す図、第10図は負極板の形態変化を示す図、第11図は正極板の厚みと負極形態変化との相関図、第12図はセパレータ厚みと負極形態変化との相関図、第13図は本発明の実施例で用いた単三サイズの電池の容量-サイクル特性を示す図、第14図は同電池における充電曲線を示す図である。

1……正極板、2……セパレータ、3……Li負極板、4……有機電解液、5……デンドライト状Li、6……電流分布、7……Al箔、8……Tiリード、9……Niリード、A……正極端部(幅方向)、B……負極端部(幅方向)、C……負極端部(群中心部)、D……正極端部(群中心部)、E……負極端部(群外周部)、F……正極端部(群外周部)、G、H、I……電池内部位及び模式図、J、K……模式図、T……正極厚み、S……セパレータ厚み(正負極間距離)、U……

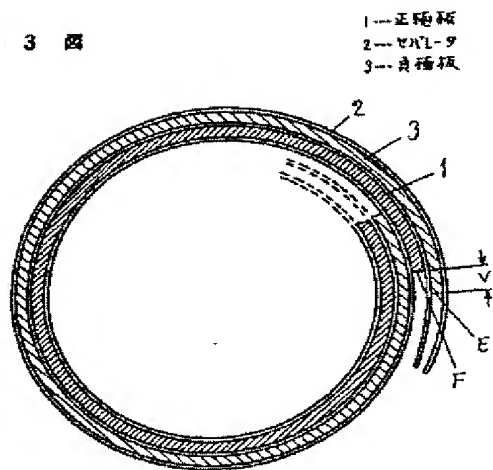
正極端部外側のデンドライト状Li発生部距離、X……正極幅、Y……負極幅、Z……正負極端部位相差(幅方向)、W……正負極端部位相差(群中心部)、V……正負極端部位相差(群外周部)、Q……U=2Tの直線。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

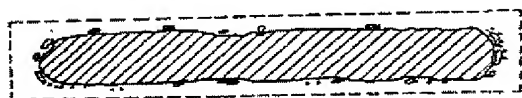
(6)



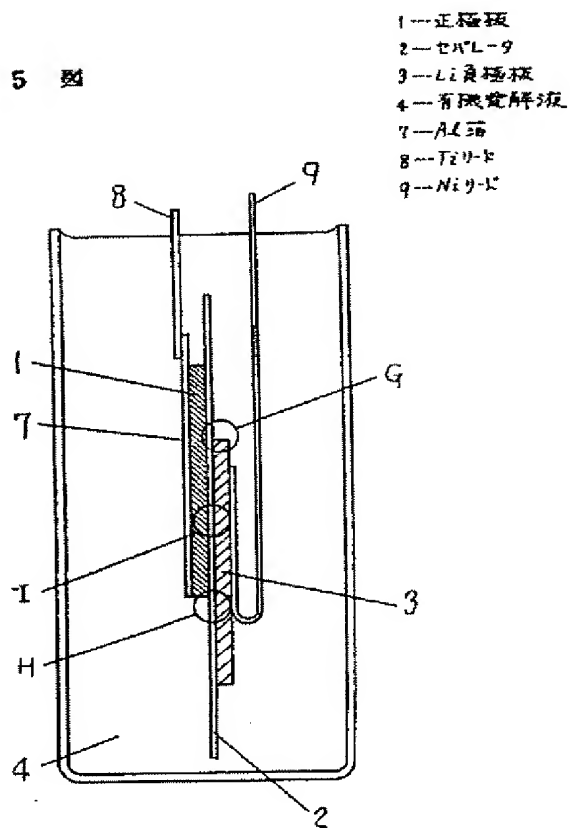
第3図



第4図

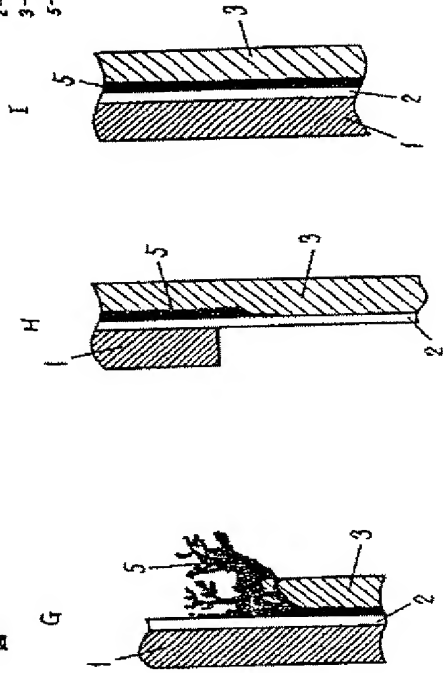


第5図



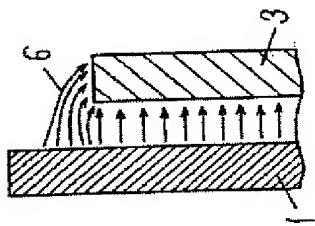
(7)

1---正極板
2---セパレータ
3---Li電極板
5---チンドライト状Li

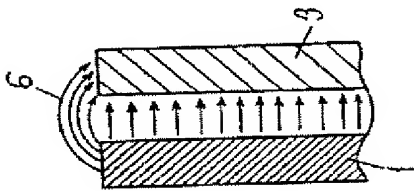


第 6 図

1---正極板
3---Li電極板
6---電流分布

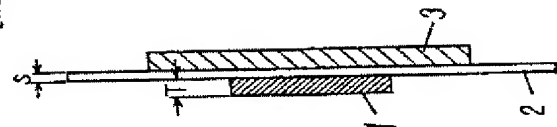


第 7 図



第 8 図

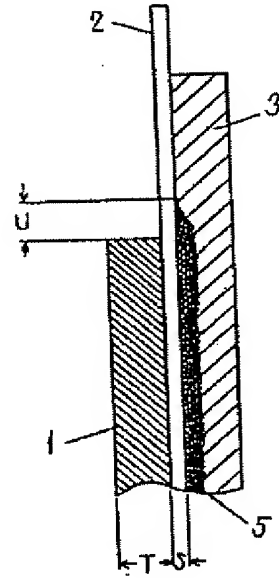
2---セパレータ



第 9 図

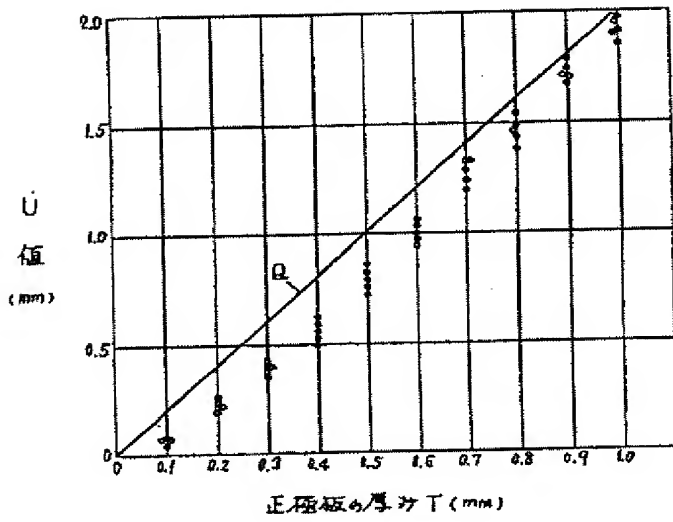
1---正極板
2---セパレータ
3---Li電極板
5---チンドライト状Li

第 10 図

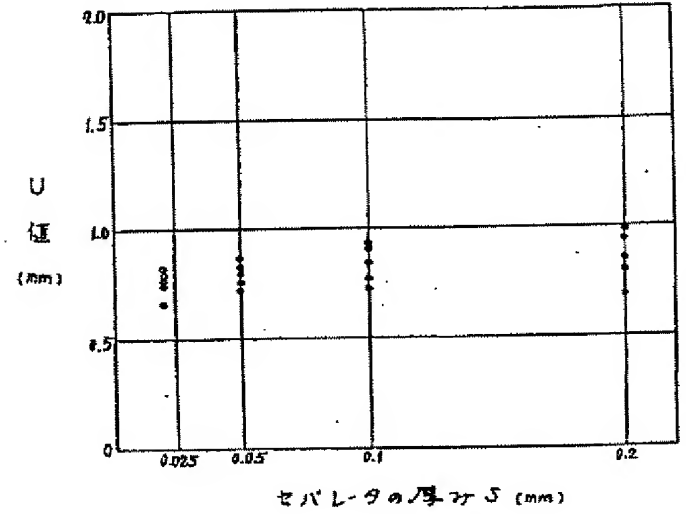


(8)

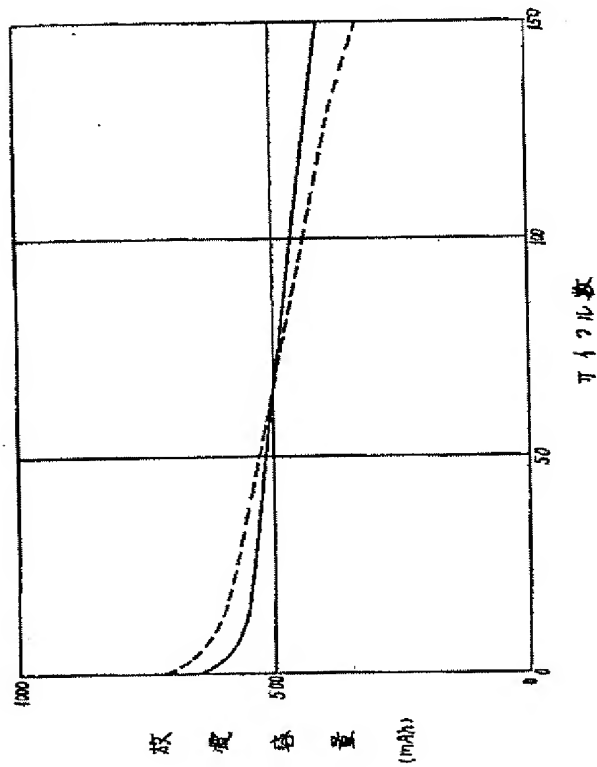
第 11 図



第 12 図



第 13 図



第 14 図

